

091700988

PCT/JP99/02658

日 本 国 特 許 庁

08.06.99

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application:

1998年 6月12日

REC'D 27 JUL 1999

WIPO PCT

出 願 番 号
Application Number:

平成10年特許願第165373号

出 願 人
Applicant (s):

大阪瓦斯株式会社

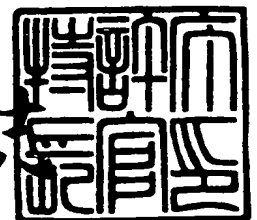
**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

1999年 6月24日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

伴佐山 建



出証番号 出証特平11-3044940

【書類名】 特許願

【整理番号】 16D8JP

【提出日】 平成10年 6月12日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01M 10/36
H01M 10/42

【発明の名称】 蓄電システム用二次電池及びその制御方法

【請求項の数】 9

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号 大阪瓦斯株式会社内

【氏名】 菊田 治夫

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号 株式会社関西新技術研究所内

【氏名】 矢田 静郎

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号 株式会社関西新技術研究所内

【氏名】 木下 肇

【特許出願人】

【識別番号】 000000284

【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号

【氏名又は名称】 大阪瓦斯株式会社

【代理人】

【識別番号】 100065215

【弁理士】

【氏名又は名称】 三枝 英二

【電話番号】 06-203-0941

【選任した代理人】

【識別番号】 100076510

【弁理士】

【氏名又は名称】 掛樋 悠路

【選任した代理人】

【識別番号】 100086427

【弁理士】

【氏名又は名称】 小原 健志

【選任した代理人】

【識別番号】 100090066

【弁理士】

【氏名又は名称】 中川 博司

【選任した代理人】

【識別番号】 100094101

【弁理士】

【氏名又は名称】 館 泰光

【選任した代理人】

【識別番号】 100099988

【弁理士】

【氏名又は名称】 斎藤 健治

【選任した代理人】

【識別番号】 100105821

【弁理士】

【氏名又は名称】 藤井 淳

【選任した代理人】

【識別番号】 100099911

【弁理士】

【氏名又は名称】 関 仁士

【選任した代理人】

【識別番号】 100108084

【弁理士】

【氏名又は名称】 中野 睦子

【選任した代理人】

【識別番号】 100109438

【弁理士】

【氏名又は名称】 大月 伸介

【選任した代理人】

【識別番号】 100109427

【弁理士】

【氏名又は名称】 鈴木 活人

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 001616

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9707382

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 蓄電システム用二次電池及びその制御方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極、負極及び電解質を備えた二次電池に対し、該電池の異なる複数箇所の動作特性の測定を行ない、その測定結果に応じて、該電池の動作制御を行なうことを特徴とする二次電池の動作制御方法。

【請求項2】 測定される前記動作特性が、二次電池における電圧、電流、温度、寸法、内部抵抗の内の少なくとも1つであることを特徴とする請求項1に記載の二次電池の制御方法。

【請求項3】 電池の動作特性の前記測定結果に応じ、電池の充放電条件、休止条件、加熱冷却による電池温度、電池容器に対する加圧力を制御することを特徴とする請求項1又は2に記載の二次電池の制御方法。

【請求項4】 蓄電システム用二次電池であって、電池容器上に設けられた充放電のための正負電極端子と、電池内部の動作特性を検知するために電池の異なる箇所から電池容器外に延びた動作特性測定用端子とを備えたことを特徴とする二次電池。

【請求項5】 リチウム塩を含む非水系電解質を備えることを特徴とする請求項4に記載の二次電池。

【請求項6】 エネルギー容量が30Wh以上かつ体積エネルギー密度が180Wh/l以上であり、且つ、電池容器の厚さが12mm未満であることを特徴とする請求項4又は5に記載の二次電池。

【請求項7】 表裏面矩形の扁平形状であることを特徴とする請求項4から6のいずれかに記載の二次電池。

【請求項8】 正極が少なくともマンガン酸化物を含み、負極がリチウムをドーブ、脱ドーブ可能な物質を含んだものであることを特徴とする請求項4から7のいずれかに記載の二次電池。

【請求項9】 電池容器の板厚が0.2mm以上、1.5mm以下であることを特徴とする請求項4から8のいずれかに記載の二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は蓄電システム用二次電池の制御方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、地球環境問題、省資源を目指したエネルギーの有効利用の観点から、深夜電力貯蔵、太陽光発電を目的とした家庭用分散型蓄電システム或いは電気自動車システム等が注目を集めている。更に特開平6-86463号公報には、エネルギー需要者にエネルギーを最適条件で供給できるシステムとして、発電所から供給される電気、ガスコージェネレーション、燃料電池、蓄電池等を組み合わせたトータルシステムが提案されている。これら蓄電システムに用いる二次電池は、エネルギー容量が10Wh以下の携帯機器用小型電池と異なり、容量が大きい大型のものが必要となる。また、これらのシステムでは、複数の二次電池を直列に積層し、電圧が例えば50~400Vの組電池として用いるのが常であり、ほとんどの場合、鉛電池を用いていた。

【0003】

一方、携帯機器用小型二次電池の分野では小型・高容量のニーズに応えるべく、新型電池としてニッケル水素電池、リチウム二次電池の開発が進展し、180Wh/l以上のエネルギー密度を有する電池が市販されている。特にリチウムイオン電池は350Wh/lを超えるエネルギー密度の可能性を有すること、安全性、サイクル特性等の信頼性が金属リチウムを負極に用いたリチウム二次電池に比べ優れることから、その市場を爆発的に延ばしている。

【0004】

これを受け、蓄電システム用大型電池の分野においても、高エネルギー密度電池の候補として、リチウムイオン電池がターゲットとして、リチウム電池電力貯蔵技術研究組合 (LIBES) 等で势力的に開発が進められている。

【0005】

これら大型リチウムイオン電池はエネルギー容量が100Whから400Wh程度であり

、体積エネルギー密度は200～300Wh/lと携帯機器用小型二次電池並のレベルに達している。また、その形状は直径50～70mm、長さ250mm～450mmの円筒型、厚さ35mm～50mmの角型或いは長円角型等の扁平角柱形が代表的なものである。

【0006】

薄型のリチウム二次電池については、例えば、金属とプラスチックをラミネートした厚さ0.1mm以下のフィルムを用いたのフィルム電池（特開平5-159757号公報、7-57788号公報等）、厚さ2mm～15mm程度の小型角型電池（特開平8-195204号公報、特開平8-138727号公報、特開平9-213286号公報等）が知られている。いずれも、その目的が携帯機器の小型・薄型化に対応するものであり、例えば携帯用パソコン底面に収納できる厚さ数mmでJIS A4寸法程度の面積を有する薄型電池も開示されているが（特開平5-283105）、エネルギー容量は10Wh以下であり、蓄電システム用二次電池としては容量が小さ過ぎる。

【0007】

蓄電システム用二次電池の制御方法としては、鉛電池、ニッケル-カドミウム電池等の水系の二次電池は、単セルを複数個直列にしてモジュールを構成し、複数のモジュールを直列にして1つの組電池を構成することが多い。この場合、充放電等の動作制御は、モジュール単位で行われるのが一般的であり、モジュールの電圧、温度、電流、抵抗等を測定して、電池の充電状態、放電状態、劣化レベルを判定し、その結果に基づき充放電を制御している場合が多い。

【0008】

一方、リチウムイオン電池では、民生用小型二次電池においても、直列モジュール（単セル2個以上の直列）において、単セル単位で制御する考えが一般的である。この理由としては、リチウムイオン電池が過充電、過放電に大きな弱点を有しており、例えば、数10mV程度の過充電状態になるだけで、セルの安全性が確保できないこと、過充電、過放電はサイクル寿命を致命的に低下させることが挙げられる。

【0009】

蓄電システム用リチウムイオン電池においても、特開平8-182212号公報、特開平9-28042号公報等に記載されているように、単セル単位で制御を行なっている

。単セル制御は現在提案されている電池制御法の中で最も進んだ技術であり、一部の水系電池を用いた蓄電システム用電池においても取り入れられている。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】

蓄電システム用の大型二次電池（エネルギー容量30Wh以上）においては、その単セルあたりの容量、体積、電極面積は携帯機器用小型電池の10倍以上であり、小型二次電池ではさほど大きな問題でなかった単セル内での動作特性のばらつきも、無視することができないレベルに達する。特に、大型リチウム二次電池においては、単セル内での動作特性のばらつきは大きく、小型リチウムイオン電池の単セル間の動作特性のばらつき同様、安全性、信頼性に大きな影響を及ぼす。

【0011】

具体的には、単セル内での電極の劣化度合、電極に掛かる接触圧、集電体上の電流等、単セル内において考慮すべきばらつきは多い。また、上述の円筒型、角型等の電池形状の場合（厚さ又は直径が携帯機器用小型電池の3倍以上のもの）、充放電時の電池の内部抵抗によるジュール発熱、或いはリチウムの出入りによる活物質のエントロピー変化による電池の内部発熱により、電池内部に熱が蓄積されやすい。このため、電池内部の温度と電池表面付近での温度差が大きく、温度依存性を示す内部抵抗が異なり、単セル内での充電量、電圧のばらつきを生じ易い。

【0012】

しかしながら、この種の大型リチウム二次電池技術は、基本的には、小型リチウムイオン二次電池の延長にあることから、単セル内でのばらつきを考慮した電池設計、充放電制御等についての、試みはなされていない。また、モジュール制御が一般的である鉛電池、ニッケル-カドミウム二次電池、ニッケル-水素二次電池等の水系二次電池においても、同様の試みはなされていない。

【0013】

本発明の目的は、安全性、サイクル特性等の信頼性に優れた蓄電システム用二次電池及びその制御方法を提供することにある。

【0014】

【課題を解決するための手段】

本発明の前記目的は、正極、負極及び電解質を備えた二次電池に対し、該電池の異なる複数箇所の動作特性の測定を行ない、その測定結果に応じて、該電池の動作制御を行なうことを特徴とする二次電池の動作制御方法により達成される。

【0015】

本発明の前記目的はまた、蓄電システム用二次電池であって、電池容器上に設けられた充放電のための正負電極端子と、電池内部の動作特性を検知するために電池の異なる箇所から電池容器外に延びた動作特性測定用端子とを備えたことを特徴とする二次電池により達成される。

【0016】

【実施の形態】

以下、本発明の実施形態につき、添付図面を参照しつつ説明する。図1は、本発明の実施形態の一例である角型二次電池1を示す。電池1は、正極端子2p及び負極端子2nを備えている。これらの正極及び負極端子は、電池一般に付帯するものであり、従来は、この両端子間の電圧、内部抵抗、電流等を測定し、電池の充放電制御を行っていた。本発明に掛かる電池においては、更に電池の内部情報を測定するための動作特性測定用端子3p、3n、4p、4nが取り付けられている。例えば、電池内の温度のばらつきを測定するためには、電池内中央部に達する熱電対の終端を正負極端子3p、3nに接続して電池内中央部の温度を測定し、電池表面付近に位置する熱電対の終端を正負端子4p、4nにも同様に接続して電池表面付近での温度を測定し、これらの測定値を比較することにより、電池内部の温度ばらつきを測定することができる。また、電池内の電圧を測定するには、電池内の異なる箇所から延びる電圧測定線を端子3p、3n、4p、4nに接続し、正極端子2pとの間の電位差を測定することにより行なうことができる。また、端子3p-3n間、4p-4n間の電圧を測定し、電池内の電圧ばらつきを測定することが可能である。この様にして測定されたデータ信号はブロック図（図2）中の接続線A1～Anを通じて制御ユニットに送られ、制御ユニット中でばらつきの度合を判定し、そのばらつきの度合に応じて、充放電コントロールユニットに充放電条件の変更、或い

は休止の命令を出したり、冷却ファンの運転命令、その他の動作制御命令を出す。その結果、電池内に動作特性のばらつきが生じた場合においても、そのばらつきに応じた制御を行うことにより、ばらつきの解消、緩和或いはばらつきによる安全性、信頼性の低下を抑止することができる。

【0017】

本発明に係る二次電池及びその制御方法は、家庭用蓄電システム（夜間電力貯蔵、コージェネレーション、太陽光発電等）、電気自動車等の蓄電システムに用いられるものであり、該電池は、大容量、且つ高エネルギー密度を有するものであり、エネルギー容量が30Wh以上が好ましく、更に好ましくは50Wh以上であり、且つ体積エネルギー密度180Wh/l以上が好ましく、更に好ましくは200Wh/lである。エネルギー容量が30Wh未満の場合、或いは、体積エネルギー密度が180Wh/l未満の場合は蓄電システムに用いるには容量が小さく、十分なシステム容量を得るために電池の直並列数を増やす必要があること、或いは、コンパクトな設計が困難となることから好ましくない。

【0018】

この観点から、本発明に係る二次電池としてはニッケル-水素電池或いはリチウム塩を含む非水系電解質を備えるリチウム二次電池が望ましく、特にリチウム二次電池が最適である。

【0019】

本発明の二次電池は電池内に生じた動作特性のばらつきを測定し、その測定結果に応じ、該電池の制御を行うことを特徴とする。測定する動作特性としては、電圧、電流、温度、内部抵抗等のように充放電動作に直接関わるものの他、過剰動作の気泡の発生に起因して変化する寸法、圧力等のように間接的に充放電動作に関わるものも含まれる。測定にはこれらの特性について通常使用される種々の測定手段を使用することができる。電池内（単セル内）での測定点数は、電池の形状、要求される制御精度、測定手段等に応じて決定されるが、少なくとも1種以上の動作特性を少なくとも2点以上で測定し、比較することが望ましい。

【0020】

例えば、測定する動作特性として電圧を選択する場合、電池内部の複数箇所の

電圧を測定し、或いは、電極端子電圧と電池内部の1点又は複数点の電圧と測定して、比較することによって電池内の電圧のばらつきを知ることが可能である。動作特性として、温度を測定する場合は、電池の中心部と表面付近の温度の比較、端子の温度と電池容器表面の温度、電池容器の上部と下部等の複数点の温度を比較することによって、電池内温度のばらつきを知ることが可能である。動作特性として、電池容器の寸法変化を測定する場合は、電池の厚さを測定することにより電池内部の状態容易に知ることができる。この場合、電池の外部から複数の電池厚さを測定し、比較することによって電池の寸法、特に寸法変化のばらつきを知ることが可能である。

【0021】

また、複数の動作特性の測定を複合することも可能であるが、測定効率の点からは、電池の動作特性のばらつきを代表する測定点を選択し、測定点数を極力少なくするように設計することが望ましい。

【0022】

本発明制御方法においては、上記測定結果に応じて、二次電池の動作特性のばらつきを解消、緩和或いはばらつきによる安全性、信頼性の低下を抑止する方向に制御される。制御は、動作特性の内容に応じて、種々の方法により行なうことができる。例えば、表面温度と、内部温度の差のばらつきが測定され、緩和する必要ありと判断された場合、充放電の電流値の低下、冷却ファンの作動、場合によっては充放電の休止等の制御を行なう。電池内で電極間の内部抵抗のばらつきが生じた場合は、内部抵抗の小さい部分に電流が集中し、部分的な過充電となる容器がある。このような場合、内部抵抗のばらつきに応じて、電池容器外部からの圧迫、充電速度の低減等の制御を行うことにより、部分的過充電に至ることを防止し、安全性を確保することが可能となる。

【0023】

本発明に係る蓄電システム用二次電池の制御方法は、複数の単セルを組み合わせたモジュール、或いは該モジュールを組み合わせた組電池において、各単セル又は必要な単セルに対して、適用することができる。この場合、制御形態としては従来から提案されている単セル間制御、或いはモジュール間制御を本発明の単

セル制御と併用することも可能であり、また、異なるセルの各々のばらつき情報を利用して、モジュール或いは組電池を制御することも可能である。例えば、各単セルの共通の位置において近似した動作特性傾向を示す場合は、モジュール単位又は組電池全体において、それらの位置を一括して制御することができる。

【0024】

また、通常は、動作特性として電池所定部位の電圧を測定して充放電を制御し、充放電量が増加したときには温度の測定を付加し、さらに充放電量が増加した場合に寸法の測定を付加するというように、充放電量に応じて求められる安全性に合わせた制御をすることができる。

【0025】

さらに、實際上、本発明に係る二次電池の制御方法は、太陽電池、商用電力、発電機などの充電設備から充電され、或いはモーター、電灯、家電機器等の負荷に対して放電することから、これらの機器、設備等の運転情報もとりにいれて、制御することも可能であるし、電池の状態に合わせて、これらの機器、設備等を運転することも可能である。

【0026】

本発明に係る二次電池の制御方法においては、電池内動作特性のばらつきに応じた制御をすることにより信頼性、安全性を向上することができるが、電池設計においても電池内の動作特性のばらつきを低減するように設計することが好ましい。例えば、電池の厚さは12mm未満が好ましく、更に好ましくは10mm未満、特に好ましくは8mm未満である。電池の厚さが12mm以上となると、電池内部の発熱を十分に外部に放熱し難くなること、或いは電池内部と電池表面での温度差が大きくなり電池内のばらつきが大きくなり、制御が繁雑になる。

【0027】

本発明の二次電池は、例えば、扁平状の表裏面が角形、円形、長円形等、種々の形状とすることができ、角形の場合は、一般に矩形であるが、三角形、六角形等の多角形とすることもできる。さらに肉厚の薄い円筒等の筒形にすることもできる。筒形の場合は、筒の肉厚が上記厚さとなる。製造の容易性の観点から、図4に示すようなノート型の形状が好ましい。

【0028】

上記薄板等の電池容器に用いる材質は、電池の用途、形状により適宜選択され、特に限定されるものではなく、鉄、ステンレス鋼、アルミニウム等が一般的であり、実用的である。また、電池容器の厚さも電池の用途、形状或いは電池容器の材質により適宜決定され、特に限定されるものではない。好ましくは、その電池表面積の80%以上の部分の厚さ（電池容器構成する一番面積が広い部分の厚さ）が0.2mm以上である。上記厚さが0.2mm未満では、電池の製造に必要な強度が得られないことから望ましくなく、この観点から、より好ましくは0.3mm以上である。また、同部分の厚さは、1mm以下であることが望ましい。この厚さが1mmを超えると、電池の内容積が減少し十分な容量が得られないこと、或いは、重量が重くなることから望ましくなく、この観点からより好ましくは1.5mmである。

【0029】

本発明をリチウム二次電池の制御に適用する場合に関し、先ず電池の具体的構成材料について説明する。

【0030】

有機電解質電池の正極活物質としては、リチウム系の正極材料であれば、特に限定されず、リチウム複合コバルト酸化物、リチウム複合ニッケル酸化物、リチウム複合マンガン酸化物、或いはこれらの混合物、更にはこれら複合酸化物に異種金属元素を一種以上添加した系等を用いることができ、高電圧、高容量の電池が得られることから、好ましい。また、安全性を重視する場合、熱分解温度が高いマンガン酸化物が好ましい。このマンガン酸化物としては LiMn_2O_4 に代表されるリチウム複合マンガン酸化物、更にはこれら複合酸化物に異種金属元素を一種以上添加した系、さらにはリチウム、酸素等を量論比よりも過剰にした LiMn_2O_4 が挙げられる。

【0031】

有機電解質電池の負極活物質としては、リチウム系の負極材料であれば、特に限定されず、リチウムをドーブ及び脱ドーブ可能な材料であることが、安全性、サイクル寿命などの信頼性が向上し好ましい。リチウムをドーブ及び脱ドーブ可能な材料としては、公知のリチウムイオン電池の負極材として使用されている黒

鉛系物質、炭素系物質、錫酸化物系、ケイ素酸化物系等の金属酸化物、或いはポリアセン系有機半導体に代表される導電性高分子等が挙げられる。特に、安全性の観点から、150℃前後の発熱が小さいポリアセン系物質又はこれを含んだ材料が望ましい。

【0032】

有機電解質電池の電解質としては、公知のリチウム塩を含む非水系電解質を使用することができ、正極材料、負極材料、充電電圧等の使用条件により適宜決定され、より具体的には LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 等のリチウム塩を、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジメトキシエタン、 γ -ブチラクトン、酢酸メチル、蟻酸メチル、或いはこれら2種以上の混合溶媒等の有機溶媒に溶解したもの等が例示される。又ゲル状、或いは固体の電解質も用いることができる。

【0033】

電解液の濃度は特に限定されるものではないが一般的に0.5mol/lから2mol/lが実用的である。また、該電解液は当然のことながら水分が100ppm以下のものを用いることが好ましい。

【0034】

以下、本発明の実施例を示し、本発明をさらに具体的に説明する。

【0035】

【実施例1】

(1) スピネル型 LiMn_2O_4 (セイミケミカル製、品番M063) 100重量部、アセチレンブラック10重量部、ポリビニリデンフルオライド (PVdF) 5重量部をN-メチルピロリドン (NMP) 100重量部と混合し正極合材スラリーを得た。該スラリーを厚さ20 μm のアルミ箔の両面に塗布、乾燥した後、プレスを行い正極を得た。図3は電極の説明図である。この例において電極101塗布面積 ($W1 \times W2$) は133 \times 198 mm^2 であり、20 μm のアルミ箔102の両面に120 μm の厚さで塗布されている。その結果、電極厚さ t は260 μm となっている。また、集電体の $W2$ 側の片側部分1cmは電極が塗布されておらず、タブ103 (厚さ0.1mm、幅6mmのアルミ) が溶接され

ている。

【0036】

(2) ミソカーボンマイクロビーズ (MCMB、大阪ガスケミカル製、品番6-28) 100重量部、PVdF10重量部をNMP90重量部と混合し負極合材スラリーを得た。該スラリーを厚さ $14\mu\text{m}$ の銅箔の両面に塗布、乾燥した後、プレスを行い負極を得た。負極の形状は前述の正極と同様であるので、図3を用いて説明する。本実施例において電極101塗布面積 ($W1 \times W2$) は $135 \times 200\text{mm}^2$ であり、 $14\mu\text{m}$ の銅箔102の両面に $80\mu\text{m}$ の厚さで塗布されている。その結果、電極厚さ t は $174\mu\text{m}$ となっている。また、集電体は $W2$ 側の片側部分 1cm は電極が塗布されておらず、タブ103 (厚さ 0.1mm 、幅 6mm のニッケル) が溶接されている。

【0037】

更に、同様の手法で片面だけに塗布し、それ以外は同様の方法で厚さ $94\mu\text{m}$ の片面電極を作成した。片面電極は(3)項の電極積層体において外側に配置される(図5中101n')。

【0038】

(3) 前記(1)項で得られた正極101pを9枚、負極を10枚(両面電極101nを8枚、片面電極101n'を2枚)、図5に示す様にセパレータ104(東燃タピルス製、多孔性ポリエチレン)を介して、交互に積層し電極積層体を2個作成した。

【0039】

(4) 電池底容器(図4中12)は厚さ 0.5mm のSUS304製薄板を絞り加工で作成した。また、電池容器上蓋(図4中11)も厚さ 0.5mm のSUS304製薄板で作成した。

【0040】

該電池容器上蓋には、SUS304製端子13、14($6\text{mm}\phi$)及び安全弁用穴17($8\text{mm}\phi$)を設けてあり、端子13、14はポリプロピレン製パッキンで電池容器上蓋11と絶縁されている。

【0041】

(5) 上記(3)項で作成した2組の電極積層体の各正極端子103pを端子13に、各負極端子103nを端子14に接続線を介して溶接したのち、電極積層体を電池底

容器12に上下に配置し、絶縁テープで固定した。また、図5のX部、Y部の温度を測定するため、フィリップス社製フィルム熱電対を各部位の負極集電体上に貼り付け、各熱電対の導線を正極端子15p、16p及び負極端子を15n、16nに各々接続した。2つの積層体の間にはY部熱電対を収容する空間を形成するためにスペーサー105が介在している。この状態で、図4のA部を全周に亘りレーザー溶接した。その後安全弁用穴から電解液としてエチレンカーボネートとジエチルカーボネートを1:1重量比で混合した溶媒に1mol/lの濃度にLiPF₆を溶解した溶液を注液した後、厚さ0.1mmのアルミ箔を用い孔を閉じた。前記正負極端子15p-15n間の電位差から電池内表面付近の、16p-16n間の電位差から電池内中心部の温度が測定でき、これらを比較することにより、電池内の温度ばらつきが測定できる。

【0042】

(6) 作成した電池の寸法は165×230mm²で厚さ10mmである。電池は10Ahの電流で4.3Vまで充電し、その後4.3Vの定電圧を印加する定電流定電圧充電を8時間行なった。続いて、30Aの定電流で2.0Vまで放電した。放電容量は22Ahであり、エネルギー容量は78Whであり、エネルギー密度は205Wh/lであった。

【0043】

(7) この電池をX部、Y部の温度を測定しながら前記(6)の条件で充放電した。ただし、内部温度と外部温度の差が生じた場合、充電或いは放電を休止し、内部温度と外部温度のばらつきが生じないように充放電を繰り返した。その結果、10サイクルまで、充放電が可能であった。

【0044】

【比較例】

実施例において、電池内部温度の測定に基づく制御なしに一定の条件で充放電を10回繰り返した。その結果、電池がふくれ、内部抵抗が上昇していた。

【0045】

【実施例2】

(1) スピネル型LiMn₂O₄ (セイミケミカル製、品番M063) 100重量部、アセチレンブラック10重量部、PVdF 5重量部をNMP 100重量部と混合し正極合材スラリーを得た。該スラリーを厚さ20μmのアルミ箔の両面に塗布、乾燥した後、プ

レスを行い正極を得た。図6は電極の説明図である。この例において電極201塗布面積 ($W1 \times W2$) は $258 \times 168 \text{ mm}^2$ であり、 $20 \mu\text{m}$ のアルミ箔202の両面に $120 \mu\text{m}$ の厚さで塗布されている。その結果、電極の厚さ t は $260 \mu\text{m}$ となっている。また、集電体の長手方向における両側の幅 1 cm の部分は電極が塗布されておらず、また、集電体長手方向における中央部の幅 1 cm の部分も同様、電極が塗布されておらず、そこにタブ203a, 203b, 203c (厚さ 0.1 mm 、幅 4 mm のアルミ) が溶接されている。

【0046】

また、内部電圧のばらつきを測定する為に、測定端子204a, 204b, 204cを有する測定用電極も作成した。これは、 3 mm 角、厚さ $50 \mu\text{m}$ のエキスパンドメタル (アルミニウム) を、幅 3 mm 、厚さ $10 \mu\text{m}$ の細長いステンレス箔の先端部に溶接し、エキスパンドメタルを充電地の内方で正極表面に接触させ、ステンレス箔を充電地正極との間で絶縁した状態で貼り付け、端子部分を正極端縁から外方へ突出させたものである。

【0047】

(2) MCMB 100重量部、PVdF 10重量部をNMP 90重量部と混合し負極合材スラリーを得た。該スラリーを厚さ $14 \mu\text{m}$ の銅箔の両面に塗布、乾燥した後、プレスを行ない負極を得た。負極の形状は前述の正極と同様であるので、図6を用いて説明する。本実施例において電極201塗布面積 ($W1 \times W2$) は $260 \times 170 \text{ mm}^2$ であり、 $14 \mu\text{m}$ の銅箔202の両面に $80 \mu\text{m}$ の厚さで塗布されている。その結果、電極の厚さ t は $174 \mu\text{m}$ となっている。集電体の長手方向における両側の幅 1 cm の部分は電極が塗布されておらず、また、集電体長手方向における中央部の幅 1 cm の部分も同様、電極が塗布されておらず、そこにタブ203a', 203b', 203c' (厚さ 0.1 mm 、幅 4 mm の銅) が溶接されている。

【0048】

また、内部電圧のばらつきを測定する為に、正極のものと同様にして、 3 mm 角、厚さ $50 \mu\text{m}$ のエキスパンドメタル (銅) を、幅 3 mm 、厚さ $10 \mu\text{m}$ の細長いステンレス箔の先端部に溶接し、突出端を測定端子204a', 204b', 204c' とする測定用電極も作成した。

【0049】

更に、同様の手法で片面だけに塗布し、それ以外は同様の方法で、厚さ $94\mu\text{m}$ の片面電極を作成した。片面電極は前記(3)項の電極積層体において外側に配置される(図7中201n')。

【0050】

(3) 前記(1)項で得られた正極201pを10枚、負極を11枚(両面電極201nを9枚、片面電極201n'を2枚)を図7に示す様にセパレータ205(東燃タピルス製、多孔性ポリエチレン)を介して、交互に積層し電極積層体を作成した。ただし、内部電位測定端子を取り付けた電極間については、厚さ $100\mu\text{m}$ のポリプロピレン製不織布をセパレータとして用いた。正極及び負極は、各々の端子が相互に逆方向に突出するようになるように積層されている。

【0051】

(4) 電池底容器(図4中12と同様)は厚さ 0.5mm のSUS304製薄板を絞り加工で作成した。また、電池容器上蓋(図8中211に示すもの)も厚さ 0.5mm のSUS304製薄板で作成した。該電池容器上蓋には、図8に示す様にSUS304製の充放電用端子213a,b,c、214a,b,c($6\text{mm}\phi$)、及び電圧測定用端子215a,b,c、216a,b,c($3\text{mm}\phi$)並びに安全弁用穴17($8\text{mm}\phi$)を設けてあり、端子213a,b,c、214a,b,c、215a,b,c、216a,b,cはポリプロピレン製パッキンで電池容器上蓋211と絶縁されている。

【0052】

(5) 上記(3)項で作成した2組の電極積層体の一連の充放電用正極端子及び負極端子並びにこれら正極及び負極の電圧測定用端子を、以下のように、電池容器上の接続端子に接続線を介して溶接した。

【0053】

電極積層体の端子 電池容器上の接続端子

充放電用正極端子203a	端子213a
充放電用正極端子203b	端子213b
充放電用正極端子203c	端子213c
充放電用負極端子203a	端子214a

充放電用負極端子203b'	端子214b
充放電用負極端子203c'	端子214c
正極測定用端子204a	端子215a
正極測定用端子204b	端子215b
正極測定用端子204c	端子215c
負極測定用端子204a'	端子216a
負極測定用端子204b'	端子216b
負極測定用端子204c'	端子216c

その後、電極積層体を電池底容器12に上下に配置し、絶縁テープで固定した。図4のA部に相当する部分を全周に渡りレーザー溶接した。その後安全弁用穴17から電解液としてエチレンカーボネートとジエチルカーボネートを1:1重量比で混合した溶媒に1mol/lの濃度にLiPF₆を溶解した溶液を注液した後、厚さ0.1mmのアルミ箔を用い穴を閉じた。

【0054】

(6) 作成した電池の寸法は300×210mm²で厚さ6mmである。本電池においては正極電圧測定用端子215a,b,c間の電位差及び負極電圧測定用端子216a,b,c間の電位差を測定し、その情報に基づき、各充放電用端子(正極213a,b,c、負極214a,b,c)に流す電流を制御し、正極電圧測定用端子215a,b,c間の電位差及び負極電圧測定用端子216a,b,c間の電位差が生じないように充放電した。すなわち、セル内の充電、放電時の電位ばらつきをなくすように充放電制御した。電池は10Ahの電流で4.3V(電極213b-214b間の電位)まで充電し、その後4.3Vの定電圧を印加する定電流定電圧充電を8時間行なった。

【0055】

続いて、5Aの定電流で2.0Vまで放電した。放電容量は23Ahであり、エネルギー容量は81Whであり、体積エネルギー密度は210Wh/lであった。

【0056】

(7) この制御を行ないながら充放電を10回繰り返した。また、比較として、端子、電極213a、214aのみを使用し、同様の充放電を10回繰り返した。その結果、実施例方法に基づく制御をした電池の方が容量劣化が少なかった。

【0057】

【発明の効果】

本発明に係る蓄電システム用二次電池及びその制御方法によれば、電池内の動作特性のばらつきを測定し、その結果に基づいて充放電制御を行うため、電池の安全性、サイクル特性等の信頼性が向上する。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明に係る二次電池の1例の斜視図である。

【図2】

本発明に係る二次電池の制御系の1例のブロック図である。

【図3】

本発明二次電池の電極の1例の正面図(a)及び平面図(b)である。

【図4】

図3に示す電極を収容した本発明二次電池の正面図(a)及び平面図(b)である。

【図5】

図4に示す本発明二次電池内の電極積層体の拡大正面図である。

【図6】

本発明二次電池の電極の他の例の正面図(a)及び平面図(b)である。。

【図7】

図6に示す電極を用いた電極積層体の拡大正面図である。

【図8】

図6に示す電極を収容した本発明二次電池の平面図である。

【符号の説明】

- 1 蓄電システム用二次電池
- 2p 充放電用端子（正極）
- 2n 充放電用端子（負極）
- 3p 動作特性測定用端子
- 3n 動作特性測定用端子
- 4p 動作特性測定用端子

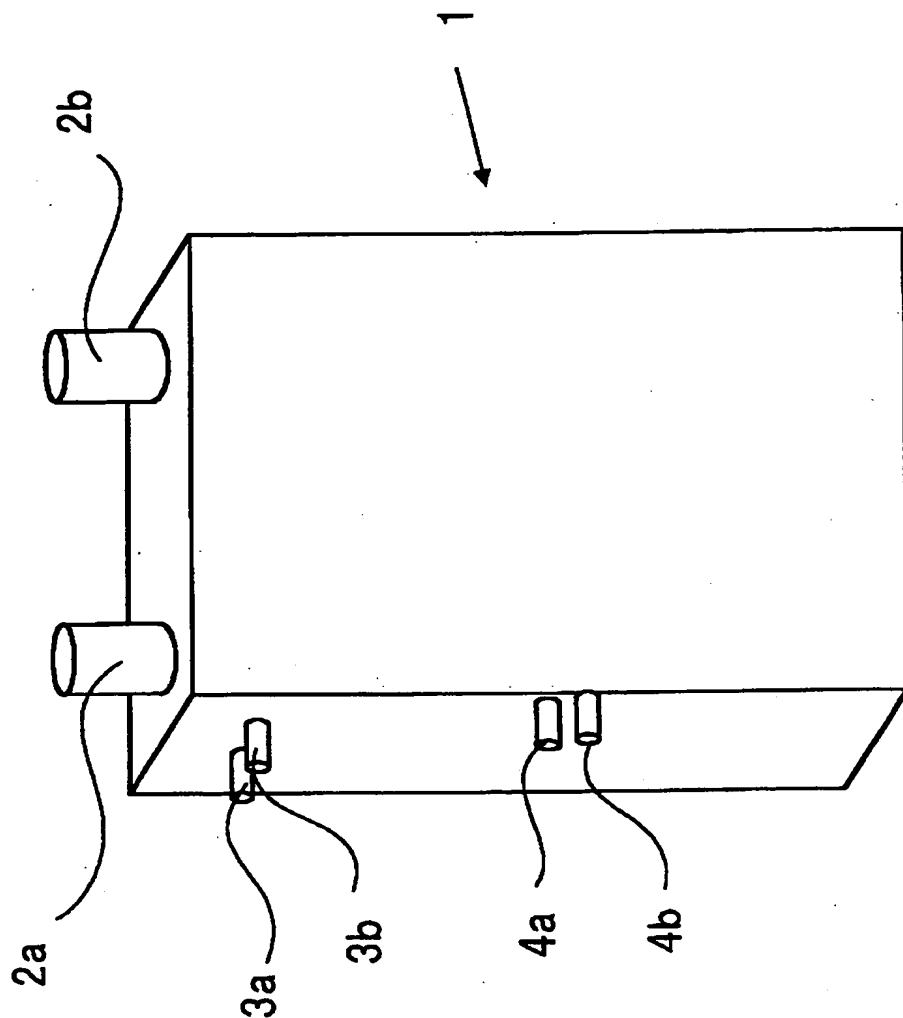
- 4n 動作特性測定用端子
- 11 電池容器上蓋
- 12 電池底容器
- 13 充放電用端子（正極）
- 14 充放電用端子（負極）
- 15p、16p 動作特性測定用端子（熱電対正端子）
- 15n、16n 動作特性測定用端子（熱電対負端子）
- 17 安全弁
- 101 電極塗布部分
- 101p 電極（正両面電極）
- 101n 電極（負両面電極）
- 101n' 電極（負片面電極）
- 102 集電体
- 103 タブ
- 103p 正極タブ
- 103n 負極タブ
- 104 セパレータ
- 105 スペース
- 201 電極塗布部分
- 201a 電極（正両面電極）
- 201b 電極（負両面電極）
- 201c 電極（負片面電極）
- 202 集電体
- 203 タブ
- 203p 正極タブ
- 203n 負極タブ
- 204 セパレータ
- A 溶接箇所
- X 熱電対位置

特平 1 0 - 1 6 5 3 7 3

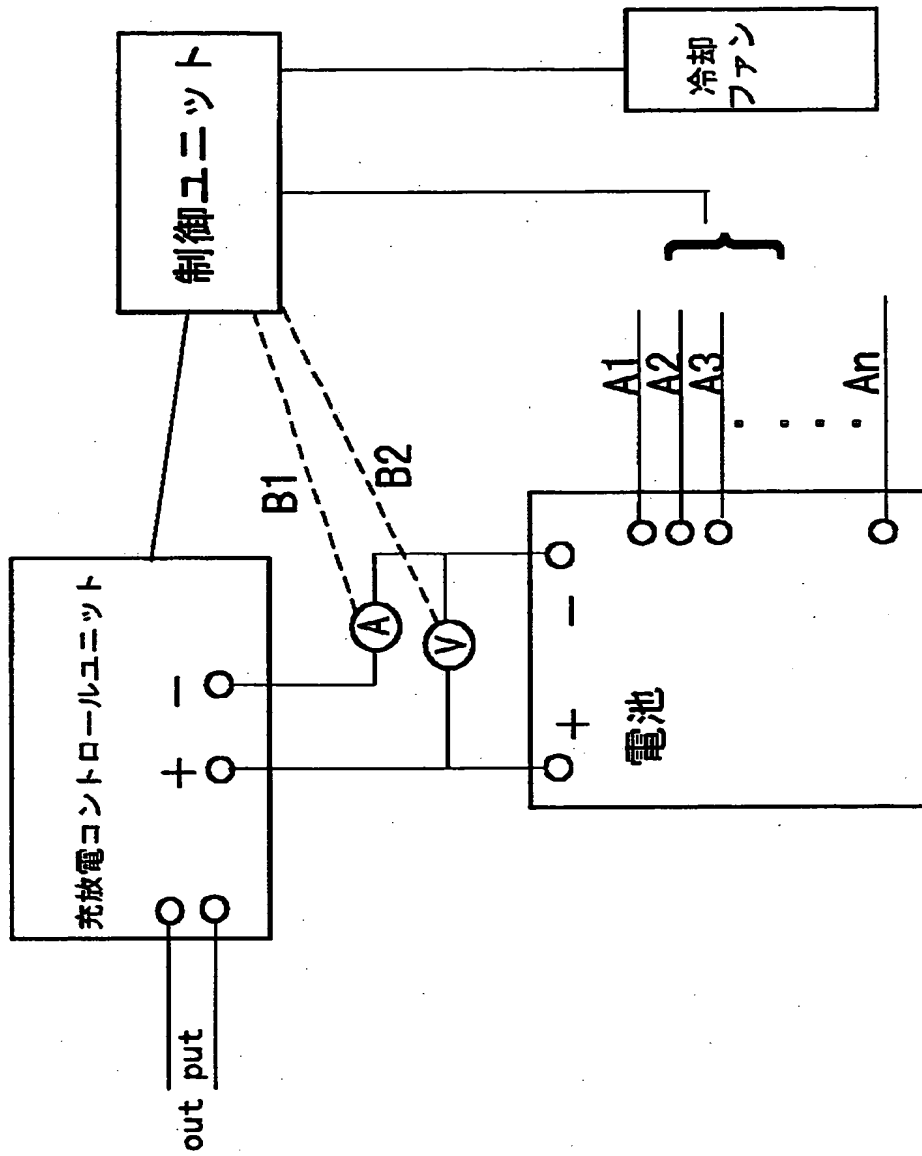
Y 熱電対位置

【書類名】 図面

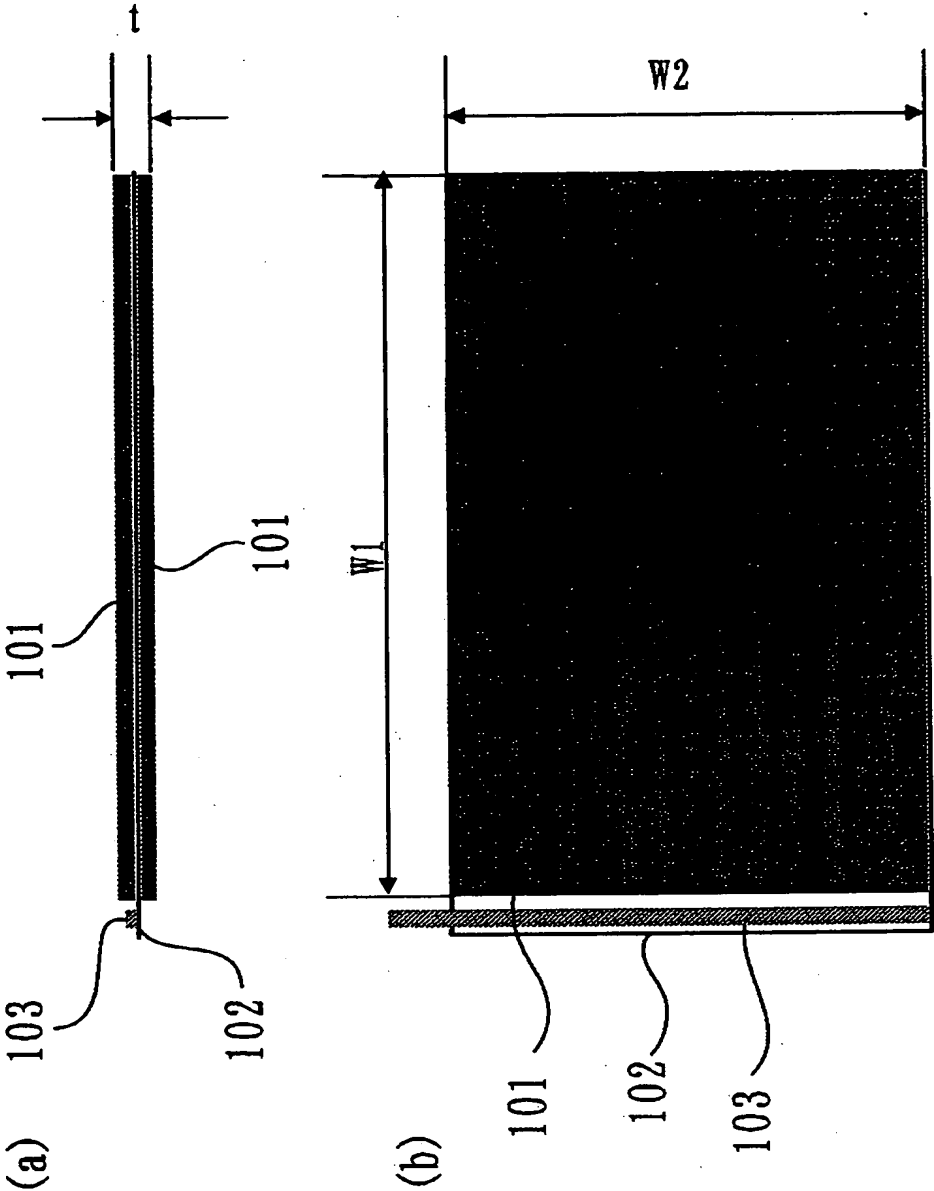
【図 1】



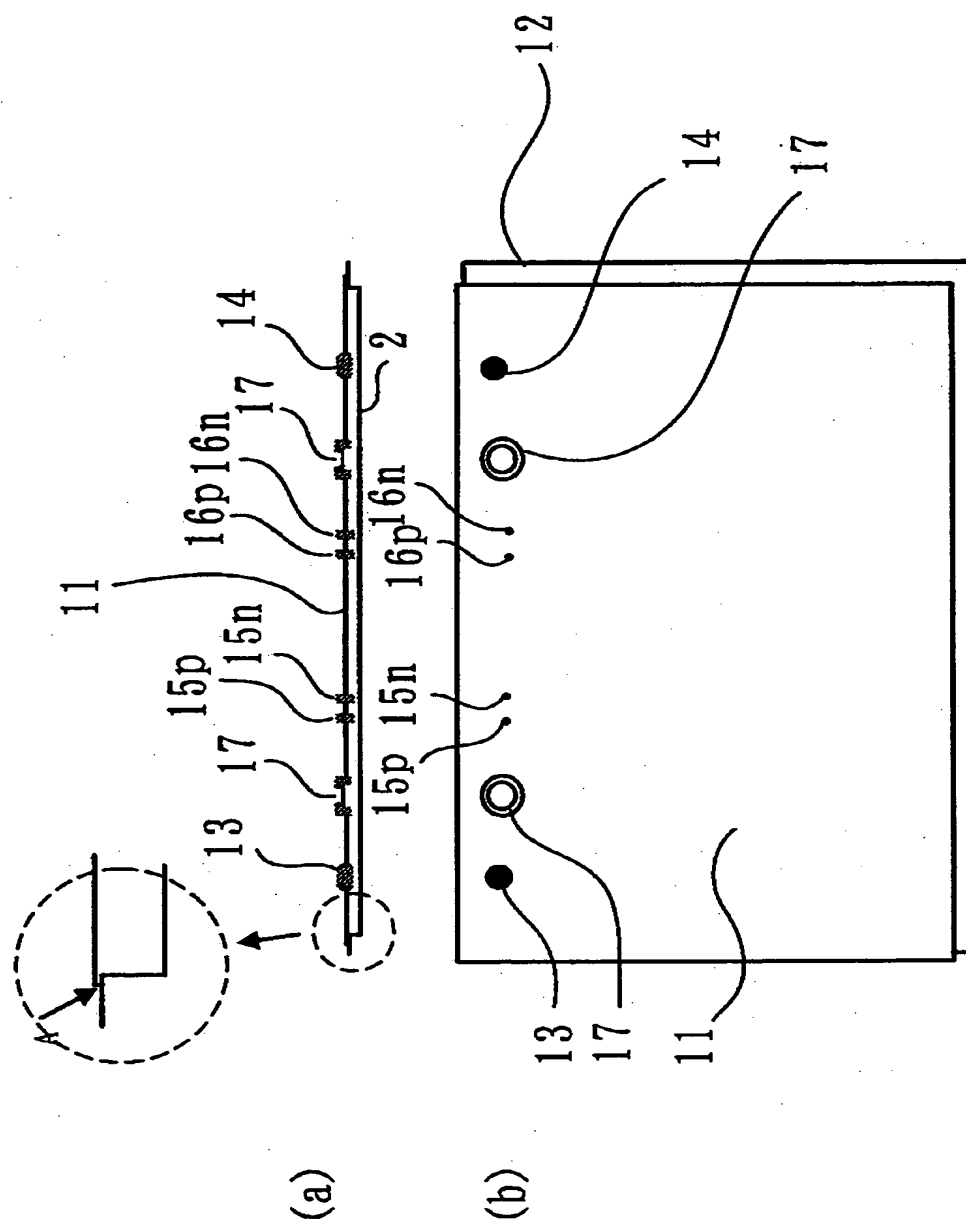
【図 2】



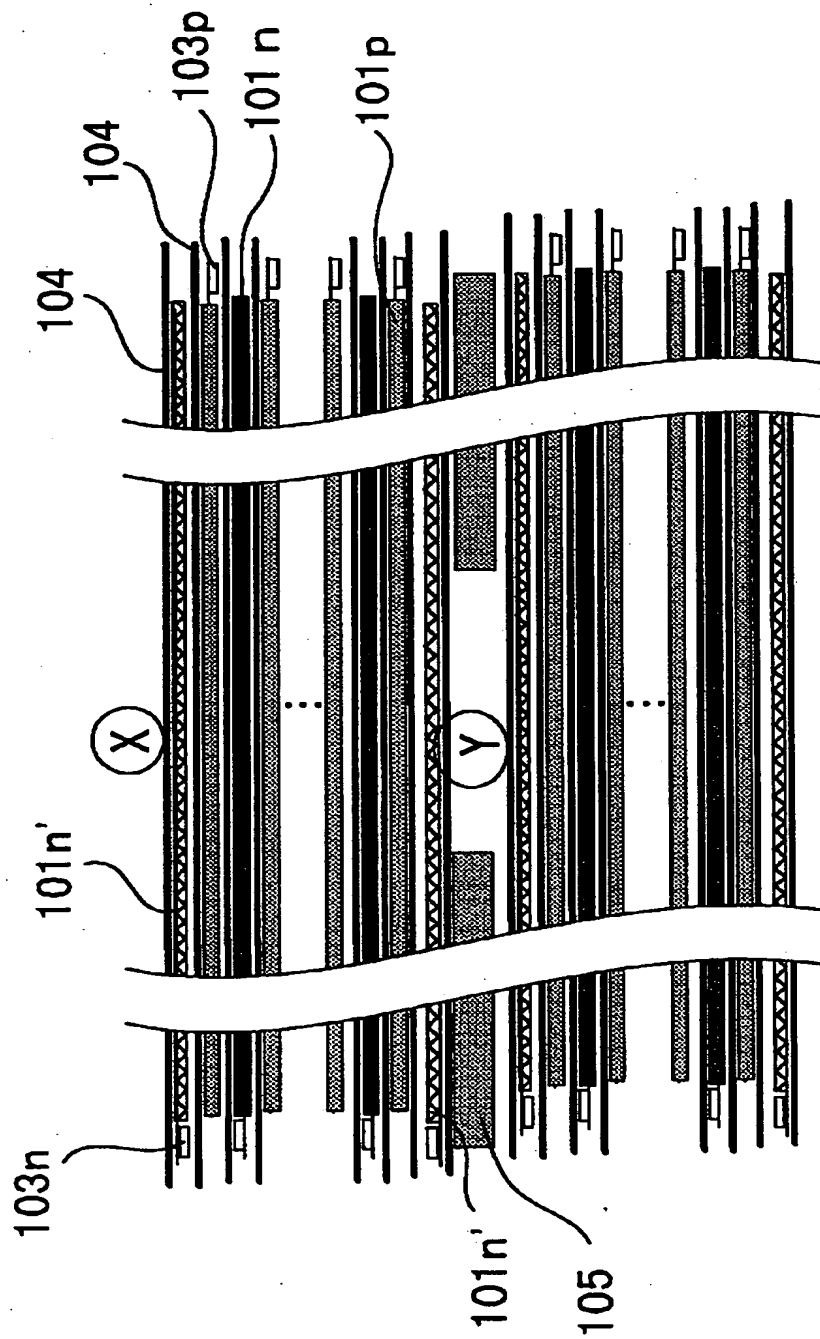
【図3】



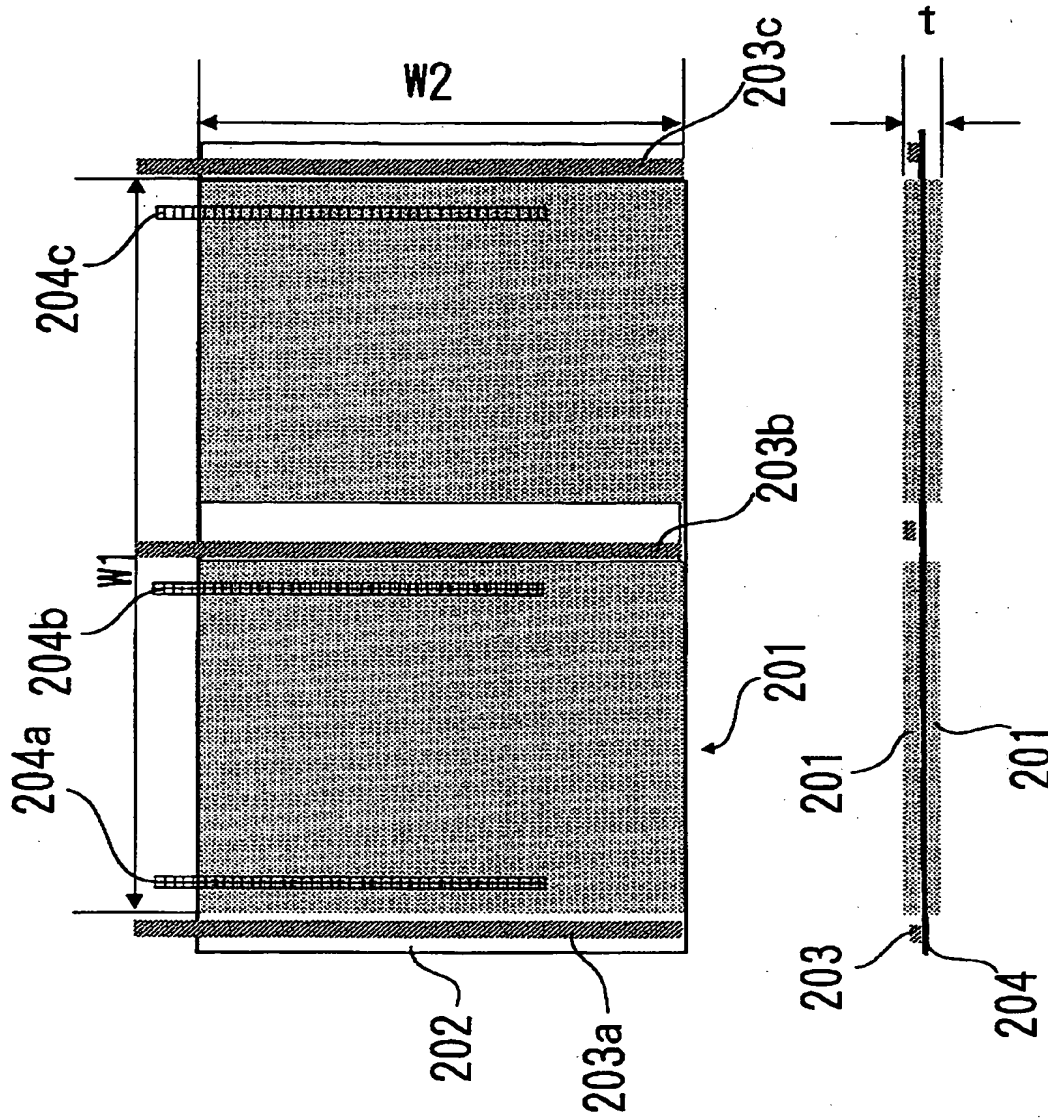
【図 4】



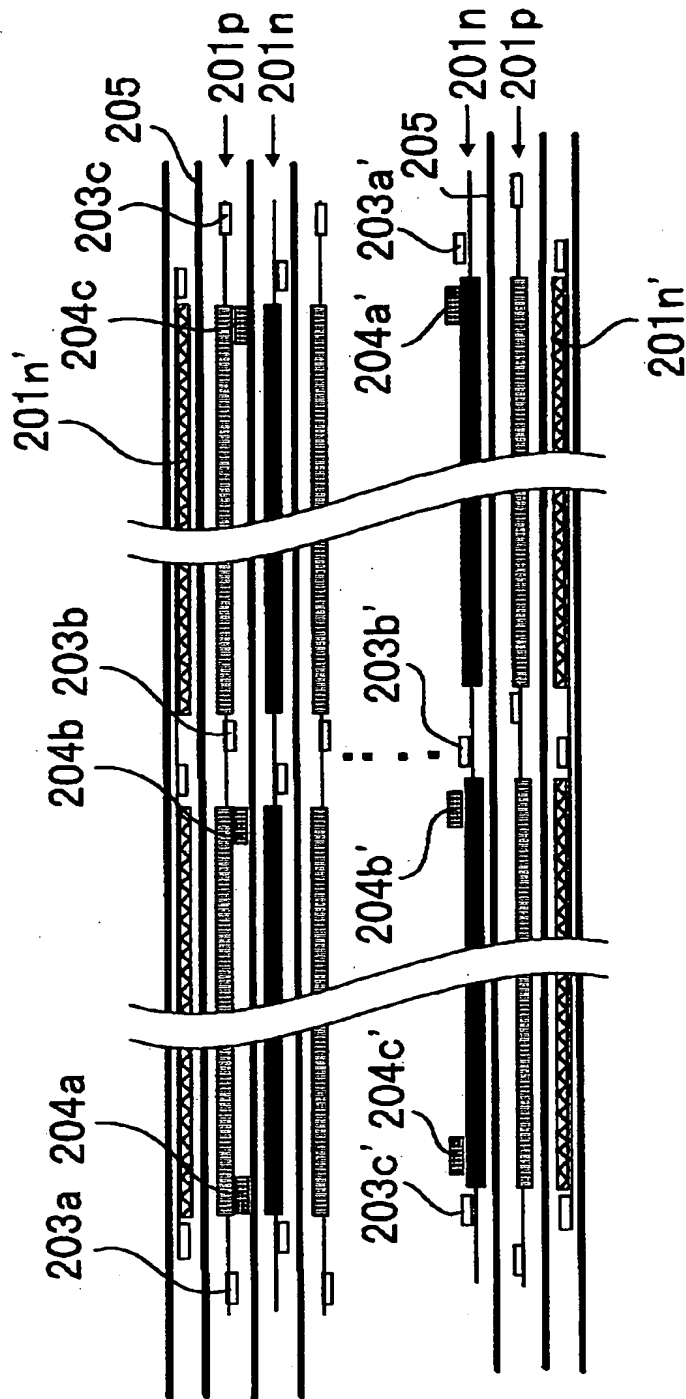
【図5】



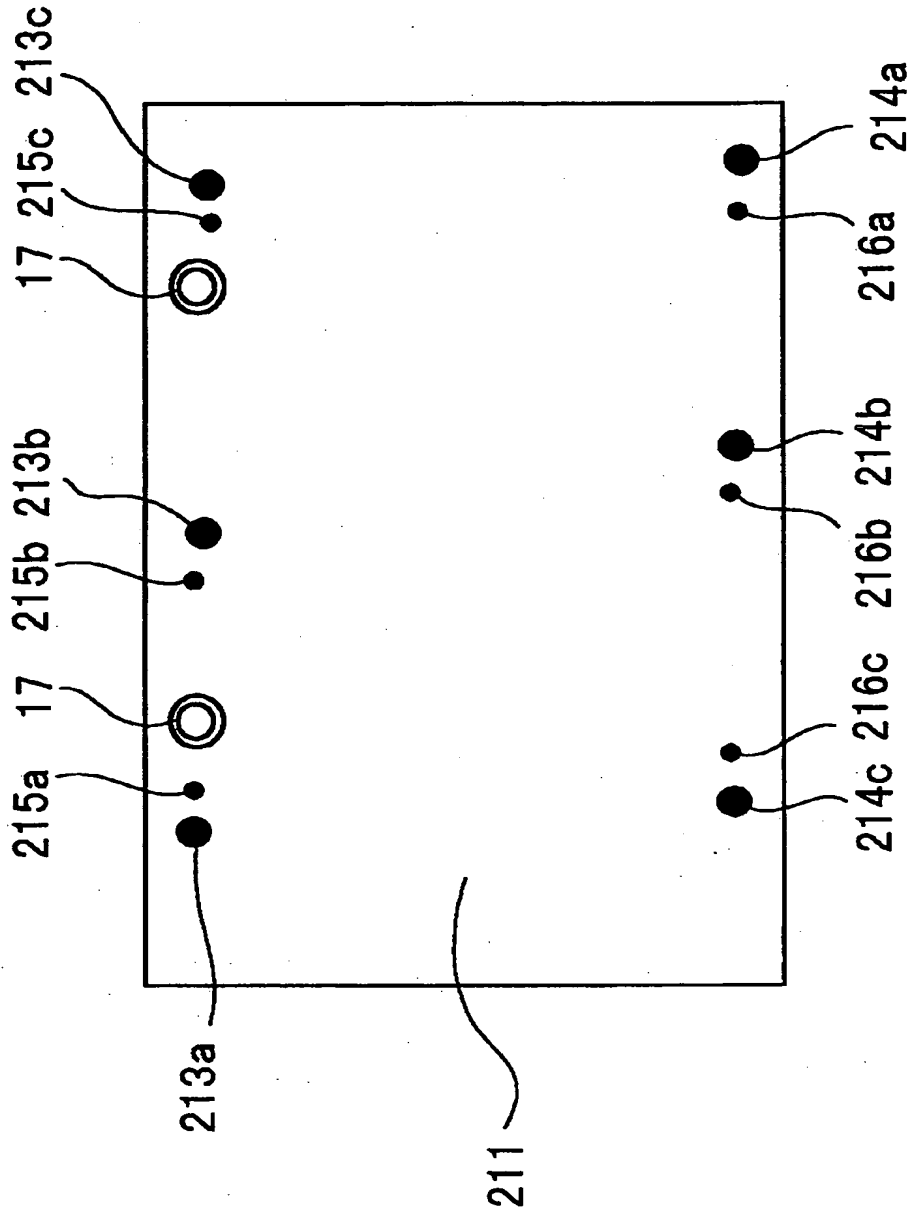
【図 6】



【図 7】



【図 8】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 安全性、サイクル特性等の信頼性に優れた蓄電システム用二次電池及びその制御方法を提供すること。

【解決手段】 正極、負極及び電解質を備えた二次電池に対し、該電池の異なる複数箇所の動作特性の測定を行ない、その測定結果に応じて、該電池の動作制御を行なうことを特徴とする二次電池の動作制御方法。

【選択図】 図 1

【書類名】 職権訂正データ
【訂正書類】 特許願

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】
【識別番号】 000000284
【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号
【氏名又は名称】 大阪瓦斯株式会社
【代理人】 申請人
【識別番号】 100065215
【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区道修町1丁目7番1号 北浜T
NKビル 三枝国際特許事務所
【氏名又は名称】 三枝 英二
【選任した代理人】
【識別番号】 100076510
【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区道修町1丁目7番1号 北浜T
NKビル 三枝国際特許事務所
【氏名又は名称】 掛樋 悠路
【選任した代理人】
【識別番号】 100086427
【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区道修町1丁目7番1号 北浜T
NKビル 三枝国際特許事務所
【氏名又は名称】 小原 健志
【選任した代理人】
【識別番号】 100090066
【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区道修町1丁目7番1号 北浜T
NKビル 三枝国際特許事務所
【氏名又は名称】 中川 博司
【選任した代理人】
【識別番号】 100094101
【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区道修町1丁目7番1号 北浜T
NKビル 三枝国際特許事務所
【氏名又は名称】 館 泰光
【選任した代理人】
【識別番号】 100099988
【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区道修町1丁目7番1号 北浜T
NKビル 三枝国際特許事務所
【氏名又は名称】 斎藤 健治
【選任した代理人】

【識別番号】	100105821
【住所又は居所】	大阪府大阪市中央区道修町1丁目7番1号 北浜T NKビル 三枝国際特許事務所
【氏名又は名称】	藤井 淳
【選任した代理人】	
【識別番号】	100099911
【住所又は居所】	大阪府大阪市中央区道修町1丁目7番1号 北浜T NKビル 三枝国際特許事務所
【氏名又は名称】	関 仁士
【選任した代理人】	
【識別番号】	100108084
【住所又は居所】	大阪府大阪市中央区道修町1丁目7番1号 北浜T NKビル 三枝国際特許事務所
【氏名又は名称】	中野 睦子
【選任した代理人】	
【識別番号】	100109438
【住所又は居所】	大阪府大阪市中央区道修町1丁目7番1号 北浜T NKビル 三枝国際特許事務所
【氏名又は名称】	大月 伸介
【選任した代理人】	
【識別番号】	100109427
【住所又は居所】	大阪府大阪市中央区道修町1丁目7番1号 北浜T NKビル 三枝国際特許事務所
【氏名又は名称】	鈴木 活人

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000000284]

- | | |
|----------|---------------------|
| 1. 変更年月日 | 1990年 8月 8日 |
| [変更理由] | 新規登録 |
| 住 所 | 大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号 |
| 氏 名 | 大阪瓦斯株式会社 |